

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 543 225 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92118948.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 8/00, C08F 8/30**

(22) Anmeldetag: **05.11.92**

(30) Priorität: **16.11.91 DE 4137852**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.05.93 Patentblatt 93/21

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Mohr, Juergen, Dr.**
Hochgewanne 48
W-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Balzer, Wolf-Dieter, Dr.**
Bruesseler Ring 34
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Thomas, Juergen, Dr.**
Merowinger Strasse 5
W-6701 Fussgoenheim(DE)
Erfinder: **Schreyer, Peter, Dr.**
Karillonstrasse 12
W-6940 Weinheim(DE)

(54) **Carbamidsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Kraft- und Schmierstoffe, enthaltend die Carbamidsäureester.**

(57) Die Erfindung betrifft Carbamidsäureester (Carbamate) mit einem langkettigen N-Alkylrest, ein Verfahren zur Herstellung der Carbamidsäureester in an sich bekannter Weise sowie Kraft- und Schmierstoffe, welche diese Carbamidsäureester als Additive enthalten.

EP 0 543 225 A1

Die Erfindung betrifft Carbamidsäureester (Carbamate) mit einem langkettigen N-Alkylrest, ein Verfahren zur Herstellung der Carbamidsäureester in an sich bekannter Weise sowie Kraft- und Schmierstoffe, welche diese Carbamidsäureester als Additive enthalten.

Vergaser und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z.B. M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrs. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Je nach Wirkungsweise aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergens-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindert, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen im Ansaugsystem entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und "clean-up-Effekt") und zwar aufgrund veränderter thermischer Eigenschaften, insbesondere auch an Zonen hoher Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

Die EP 414 963 A1 beschreibt Carbamate, die als Kraftstoffadditive eingesetzt werden. Diese Carbamate werden insbesondere aus halogenhaltigen Ausgangsprodukten hergestellt und der Carbamat-Stickstoff weist neben einem Polyolefin-Substituenten noch einen weiteren Kohlenwasserstoffrest auf. Die bekannten Additive sollen die Bildung von Ablagerungen im Brennraum verhindern, die oben dargestellten Verunreinigungen an Ventilen und Einlaßsystem werden nicht erwähnt.

Nach wie vor unklar bleibt darüber hinaus die Beeinflussung des Schmierstoffs durch Kraftstoffadditive, die in geringer Menge aber stetig über den Brennraum in den Schmiermittelkreislauf eines Motors gelangen.

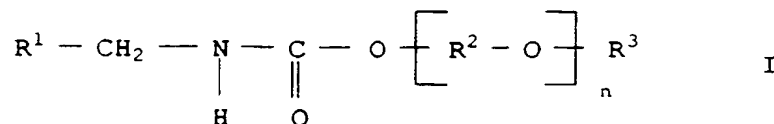
Auf keinen Fall dürfen solche Zusätze, einmal in den Schmierstoff gelangt, dessen Eigenschaften und Funktion negativ beeinflussen. Insbesondere im Hinblick auf die Bildung und Dispergierung des Ölschlammes wird daher auch der Einfluß der Kraftstoffadditive berücksichtigt. Die meisten der bekannten Detergentien verhalten sich allerdings ölschlammneutral.

Möchte man darüber hinaus einen positiven Effekt des Kraftstoffs bzw. der darin enthaltenen Wirkstoffe auf den Schmierstoff erzielen, dann ist die zusätzliche Additivierung des Kraftstoffs mit dispergierenden Substanzen sinnvoll.

Ideal in diesem Zusammenhang und von besonderem technischen Interesse wären solche Stoffe, die gleichzeitig die Eigenschaften sowohl von Detergentien als auch von Dispergatoren in sich vereinigen.

Es bestand daher die Aufgabe, Stoffe zu Verfügung zu stellen, die als Additive in Kraftstoffen außer ihrer positiven Wirkung im Einlaßsystem eines Ottomotors zusätzlich eine ölschlamm-dispergierende Wirkung aufweisen. Derartige Stoffe wären auch vorteilhaft als Schmierstoffadditive verwendbar.

Diese Aufgabe wurde gelöst mit Carbamidsäureestern der folgenden allgemeinen Formel I



worin bedeuten

R¹ einen von Isobuten und 0 bis 30 Gew.-% n-Buten abgeleiteter Polybutyl- oder Polyisobutyl-rest mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5000,

R² einen ggfs. verzweigten C₂-C₆-Alkylrest und

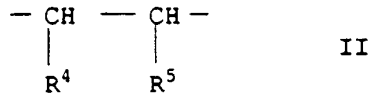
R³ entweder Wasserstoff, wobei n = 1-4 ist, oder einen C₁-C₆-Alkylrest, wobei n = 0-4 ist.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Carbamate von Polyisobutylaminen neben ihrer ventiltreinigenden Wirkung auch positiv auf das Schlammentfernungsvermögen von schwach oder gar nicht additvierten Motorenölen einwirken.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Kraft- und Schmierstoffe, welche die erfindungsgemäßen Carbamidsäureester als Additive enthalten.

Bevorzugt sind solche Carbamidsäureester, in denen R² der folgenden Formel II entspricht

5



10

worin R⁴ und/oder R⁵ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, R³ gleich Wasserstoff und n = 1 ist, und in denen R¹ ein Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 ist.

Werden die Carbamidsäureester in Kraftstoffen eingesetzt, so gibt man sie bevorzugt in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm zu. In Schmierstoffen muß in der Regel höher additiviert werden, die Mengen können hier 0,1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% betragen.

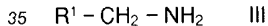
Sollen in erster Linie die dispergierenden Eigenschaften der Carbamidsäureester genutzt werden, so kann man sie auch mit herkömmlichen Detergentien als zusätzlichen Additiven kombinieren.

Als Detergens-Komponente in der Mischung mit dem erfindungsgemäßen Dispergator kann prinzipiell jedes bekannte, der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 221 f. oder bei K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons 1989, S. 23 ff., beschrieben sind.

Vorzugsweise verwendet man N-haltige Detergentien, z.B. Verbindungen, die eine Amin- oder Amid-Gruppe enthalten. Insbesondere geeignet sind Polyisobutylamine gemäß EP 0 244 616, Ethylendi-aminetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP 0 188 786 oder Polyetheramine gemäß EP 0 356 725, wobei auf die Definitionen in diesen Literaturstellen Bezug genommen wird. Die dort beschriebenen Produkte verfügen herstellungsbedingt über den zusätzlichen Vorteil, nahezu chlor- bzw. chloridfrei zu sein.

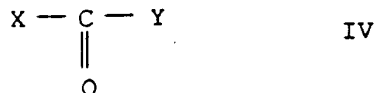
Die genannten Detergentien zeigen meist eine ausgezeichnete Wirksamkeit in der Ventil- und Vergaserreinigung, verhalten sich jedoch, wie oben bereits erwähnt, allenfalls neutral d.h. ohne nachteilige Wirkung auf einen Motorschmierstoff, zeigen also keinen positiven Effekt hinsichtlich einer erwünschten Schlammdispersierung.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Carbamidsäureester der Formel I, bei dem man Amine der allgemeinen Formel III



in der R¹ die oben angegebene Bedeutung hat, mit aktivierten Kohlen säurederivaten der allgemeinen Formel IV in äquimolaren Mengen umsetzt

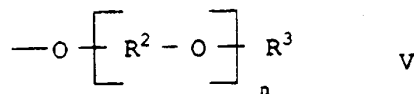
40



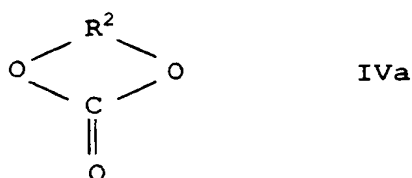
45

worin X und Y unabhängig voneinander Chlor oder

50

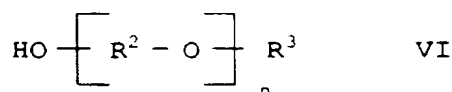


55 bedeuten, wobei R² und R³ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß X und Y zusammen einen carbocyclischen Ring bilden können, so daß eine Verbindung der folgenden Formel IVa resultiert:



worin R^2 der Formel II entspricht,

wobei in dem Fall, daß $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ist, das aus der Umsetzung von III und IV resultierende Produkt noch mit einem Alkohol der Formel VI



in der R^2 , R^3 und n die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt wird.

Zur Herstellung der Carbamidsäureester der Formel I werden Polyisobutylamine der Formel III, bevorzugt erhalten durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung von reaktiven Polyisobutenen gemäß EP-A2-O 244 616, worauf hiermit Bezug genommen wird, nach an sich bekanntem Verfahren mit den Kohlesäurederivaten der Formel IV umgesetzt. Die Umsetzung kann z.B. in Kohlenwasserstoffen als Reaktionsmedium bei erhöhter Temperatur erfolgen. Bevorzugt werden dabei Cl-freie Kohlen säurederivate eingesetzt.

Das verwendete Polyisobuten hat ein Molekulargewicht von 250 bis 5000, vorzugsweise zwischen 500 und 2000. Es wird nach bekanntem Verfahren durch kationische Polymerisation von Isobuten erhalten, wobei nach Abbruch der Polymerkette im zuletzt eingebauten Monomeren eine reaktive Doppelbindung verbleibt, die zum Zwecke der weiteren Funktionalisierung genutzt werden kann.

Bevorzugt werden als Kohlen säurederivate deren Ester eingesetzt. Als besonders geeignet erwiesen sich hier wiederum die zyklischen Ester von Glykolen wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykol, die nach Umsetzung mit den Aminen die jeweiligen Carbamate mit den Glykolen als Alkoholkomponenten liefern.

Die Synthese von Carbamaten durch Aminolyse von Kohlen säureestern ist im Prinzip bekannt und z.B. beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E 4, Kohlen säure-Derivate, G. Thieme Verlag Stuttgart 1983, S. 159 f.; sie kann generell mit primären oder sekundären Aminen durchgeführt werden.

In diesem Zusammenhang ist in Houben-Weyl, aaO, die US 3 076 007 erwähnt, aus der Carbamid säureester bekannt sind, die jedoch einen vollständig anderen Rest R am Stickstoff aufweisen und für die Isocyanat-Erzeugung vorgesehen sind.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert. Butanol sowie Ether, z.B. Methyltertiärbutylether enthalten. Neben den erfindungs- gemäß zu verwendenden alkoxylierten Polyisobutylaminen enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxydantien und/oder weitere Detergentien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindung zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Anhebung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Die Prüfung der Produkte auf ihre Eignung als Kraftstoffadditive erfolgte mittels Motorentest:

Nach CEC-F-02-T-79 wurde die Wirkung als Ventiltreiniger getestet.

Ihre Eignung als Dispergatoren für Schmutzpartikel im Motorenöl wurde gemäß DKA-Vorschlag in einem Daimler-Benz M 102 E-Motor durchgeführt.

Beispiele

1.1. Herstellungsbeispiel für ein Carbamat

300 g eines Polyisobutylamins (ca. 0,3 mol), hergestellt nach den Angaben von DE-A1-3 611 230 aus einem Polyisobuten einer mittleren Molmasse von ca. 1000, wurden in 300 ml Isododekan zusammen mit 26 g Ethylencarbonat vorgelegt und gemischt. Man erwärmte 0,5 bis 1 h lang auf 140 °C, danach war die Reaktion nahezu vollständig.

Das Endprodukt, ein Glykolcarbamat, zeigte im IR-Spektrum Absorptionsbanden bei 1680 bis 1730 cm^{-1} für $\text{C}=\text{O}$ und bei 3300 bis 3400 cm^{-1} für OH.

1.2 Ergebnisse der Motortests

1.2.1 Prüfung als Ventilreiniger

Produkt	Ablagerungen [mg]* Ventil - Nr			
	1	2	3	4
Polyisobutylamin nach DE-OS 3 611 230	1	0	0	2
Beispiel 1.1	0	0	0	1

*nach CEC-F-02-T-79

1.2.2. Prüfung der dispergierenden Wirkung im Daimler Benz M 102 E

Als Prüfkraftstoff wurde ein DKA-Batch 4/4 eingesetzt. Das verwendete Motorenöl war das Referenzöl RL 140.

Es wurden Prüfläufe mit nicht additiviertem Benzin (Grundwert) sowie mit 250 ppm an Prüfsubstanz, und als Vergleich hierzu mit 250 ppm Polyisobutylamin gefahren.

Nach Beendigung der Prüfläufe wurde der Motor zerlegt und nach 24 Stunden Abtropfzeit bewertet. Die Bewertung (Rating) des optischen Aussehens der einzelnen Motorenteile für das als Additiv eingesetzte Carbamat aus 1.1. nach DKA-Vorschrift enthält die folgende Tabelle:

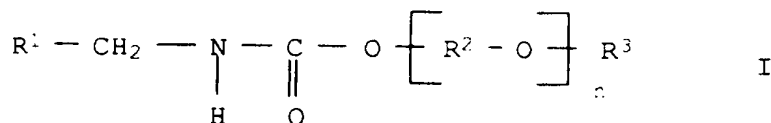
		Rating (Skala 1 - 10)	
Motorenteil	Grundwert	Zusatz von 250 ppm Carbamat	Zusatz von 250 ppm Polyisobutylamin
Zylinderkopfhaube	8.8	9.3	8.9
Ölverteilungsrohr	8.9	9.3	8.5
Zylinderkopf	8.3	9.2	8.5
Ölwanne	8.2	9.3	8.9
Steuerungsgehäusedeckel	9.0	9.2	8.6
Mittelwert	8.6	9.3	8.7

Die Tabelle zeigt die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäß verwendeten Carbamidsäureesters im Vergleich zum Ausgangs-Polyisobutylamin. Durch die dispergierenden Eigenschaften des Carbamats gelingt es, den Mittelwert aus dem Rating der einzelnen Motorenteile von 8,6 auf 9,3 anzuheben (max. 10). Die Verwendung von Polyisobutylamin hingegen führt zu keiner wesentlichen Verbesserung gegenüber dem Grundwert.

Die erfindungsgemäßen Carbamate verhindern somit nicht nur die Bildung von Ablagerungen im Vergaser und Einlaßsystem, sondern weisen zusätzlich noch eine Ölschlamm-dispergierende Wirkung auf.

Patentansprüche

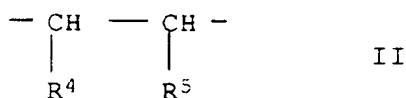
1. Carbamidsäureester der folgenden Formel I



worin bedeuten

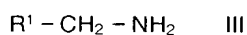
- R^1 einen von Isobuten und 0 bis 30 Gew.-% n-Buten abgeleiteter Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5000,
 R^2 einen ggfs. verzweigten $C_2 - C_6$ -Alkylenrest und
 R^3 entweder Wasserstoff, wobei $n = 1 - 4$ ist, oder einen $C_1 - C_6$ -Alkylrest, wobei $n = 0 - 4$.

2. Carbamidsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 der folgenden Formel II entspricht

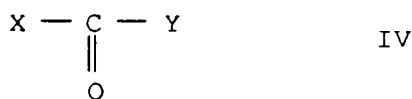


worin R^4 und/oder R^5 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, R^3 gleich Wasserstoff und $n = 1$ ist.

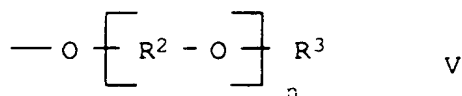
3. Carbamidsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 ein Polyisobutylrest mit einem Molekulargewicht von 500 bis 2000 ist.
 4. Verfahren zur Herstellung der Carbamidsäureester der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Amine der allgemeinen Formel III



in der R^1 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit aktivierten Kohlensäurederivaten der allgemeinen Formel IV in äquimolaren Mengen umsetzt

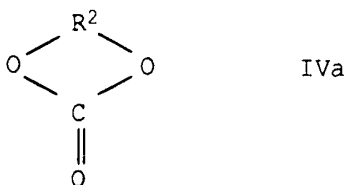


worin X und Y unabhängig voneinander Chlor oder

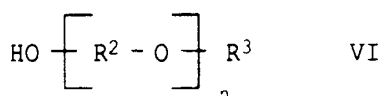


bedeuten, wobei R^2 und R^3 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß X und Y zusammen einen carbocyclischen Ring bilden können, so daß eine Verbindung der folgenden

Formel IVa resultiert



worin R^2 der Formel II in Anspruch 2 entspricht,
wobei in dem Fall, daß $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ist, das aus der Umsetzung von III und IV resultierende Produkt
noch mit einem Alkohol der Formel VI



in der R^2 , R^3 und n die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
umgesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kohlesäurederivat IV um cyclische Kohlenstoffdiester, insbesondere um Ethylencarbonat und/oder Propylencarbonat handelt.
6. Kraft- oder Schmierstoffgemische, dadurch gekennzeichnet, daß sie Carbamidsäureester der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 enthalten.
7. Kraftstoffgemische nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 5000 ppm Carbamidsäureester der allgemeinen Formel I enthalten.
8. Kraftstoffgemische nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Carbamidsäureester der Formel I ein Kraftstoff-Detergens als zusätzliches Additiv enthalten.
9. Schmierstoffgemische nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 6 Gew.-% Carbamidsäureester der allgemeinen Formel I enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 8948

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 244 616 (BASF) * Ansprüche 1-7 *	1	C08F8/00 C08F8/30
D,A	EP-A-0 414 963 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) * Ansprüche 1-13 *	1	
A	US-A-4 322 305 (R. A. LEWIS) * das ganze Dokument *	1	
A	US-A-4 680 129 (F. PLAVAC) * Ansprüche 1-16 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08F C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16 MAERZ 1993	Prüfer PERMENTIER W.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1501 (11.82) (P0401)